I.
UEBER METHINAMMONIUM-FARBSTOFFE
II.
UEBER M-NITRO-PHENYL INDAZOLON
III.
UEBER DERIVATE DES ACENAPHTENONS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

JOSEF MARZELL

AUS ASCHAFFENBURG A. MAIN
(BAYERN).

BASEL
FROBENIUS A.-G., VEREINIGTE KUNSTANSTALTEN UND BUCHDRUCKEREIEN.
1910

I.
UEBER METHINAMMONIUM-FARBSTOFFE
II.
UEBER M-NITRO-PHENYL INDAZOLON
III.
UEBER DERIVATE DES ACENAPHTENONS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

JOSEF MARZELL

AUS ASCHAFFENBURG A. MAIN
(BAYERN).

ACAD. MED. HAT. BIBL.

BASEL
FROBENIUS A.-G., VEREINIGTE KUNSTANSTALTEN UND BUCHDRUCKEREIEN
1911.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0073

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *R. Nietzki.*

Basel, den 9. Dezember 1910.

Prof. Dr. Aug. Hagenbach,
Dekan.

Vorliegende Arbeit wurde im zweiten chemischen Laboratorium der Universität ausgeführt.

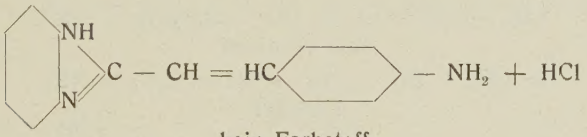
Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. *H. Rupe* für die Anregung zu dieser Arbeit und seine bewährten Ratschläge, sowie Herrn Professor Dr. *R. Nietzki* für sein freundliches Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.

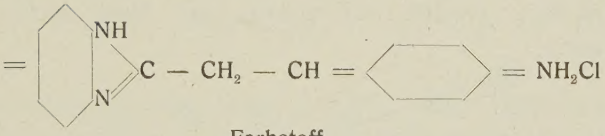
I.

Ueber Methinammonium-Farbstoffe.

Methinammonium-Farbstoffe nennen *Rupe* und *Porai-Koschitz* (Zeitschrift für Farben und Textil-Chemie II, Heft 23) amino-benzyliden-a-methyl-Derivate des a-Methyl-benzimidazol, welche ausser der Gruppe $-N=\overset{|}{C}-$ des Benzimidazolringes noch eine chinoide Gruppe $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$ als Chromophor besitzen. Der Typus wäre



kein Farbstoff



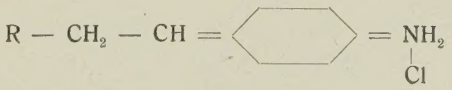
Farbstoff.

Für die Richtigkeit dieser Auffassung wird die Tatsache hervorgehoben, dass nur die Ortho- und Para-Amidoverbindungen und zwar ihre mineralsauren Salze (nicht die Acetate), Farbstoffe sind, während die Meta-amido-Derivate keinen Farbcharakter haben.

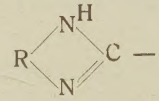
Beweis der Annahme, dass die Gruppe

$$R - CH = CH -$$

nach Eintritt von NH_2 in die Ortho- oder Parastellung bei der Salzbildung mit Mineralsäuren in chinoider Form



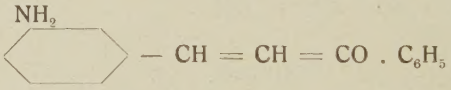
wirkt, haben in weiteren Arbeiten *Rupe* und *Siebel* (Zeitschrift für Farben-Industrie V, Heft 15) und *Rupe* und *Porai-Koschitz* (Zeitschrift für Farben-Industrie V, Heft 17) dadurch erbracht, dass sie unter Ausschaltung des Benzimidazol-Restes mit seiner chromophoren Gruppierung



das Verhalten der einfachsten Verbindungen dieser Reihe, der amido-Benzalazetone, in dieser Richtung prüften. Es erwies sich, dass Ortho- und Para-amido-Benzalazeton in ihren mineralsauren Salzen Farbstoffe sind:

$$CH_3 - CO - CH = CH - C_6H_4NH_2 + HCl$$
kein Farbstoff
$$= CH_3 - CO - CH_2 - CH = C_6H_4 = NH_2 \cdot Cl$$
Farbstoff

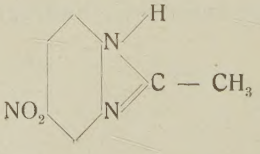
Da die Darstellung des Meta-amido-Benzalazetons grosse Schwierigkeiten machte, so wurde das Meta-amido-Benzalazetophenon



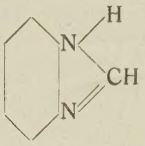
an seiner Stelle genommen, und haben dessen mineralsauren Salze keinerlei Farbstoffcharakter.

Anschliessend an die oben erwähnte Arbeit von *Rupe* und *Porai-Koschitz* über amido-benzyliden-a-methyl-benzimidazole war es von Interesse zu sehen, welchen Einfluss die Einführung einer weiteren chromophoren Gruppe, und zwar der Nitrogruppe, in den Benzimidazol-Kern haben würde.

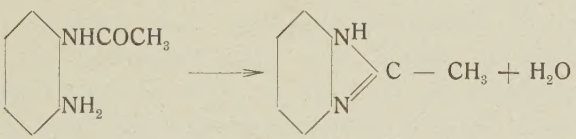
Als Ausgangspunkt diente das Meta-Nitro-a-methyl-Benzimidazol:



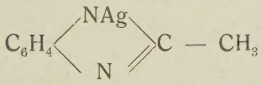
Die Benzimidazole wurden von *Hobrecker* (B. 5, 720) entdeckt und von *Hübner* (A 208. 209. 269) sowie *Bamberger* und *Lorenzen* (A 272. 269) eingehend untersucht. Von letzteren wurde auch die schon von *Hobrecker* aufgestellte Formel

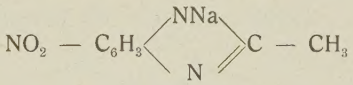


als richtig bewiesen. Ueber die Bildungsweise stellen die Arbeiten von *Niemtowski* (B. 20, 1874) und *Bamberger* und *Lorenzen* fest, dass dieselbe bei dem a-methyl-Benzimidazol aus einem monoacetylierten o-Diamin wie folgt unter Wasseraustritt verläuft:



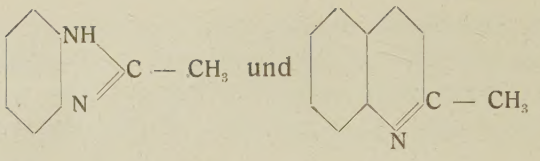
Die Anhydridbildung tritt beim Erhitzen ein. Das a-methyl-Benzimidazol destilliert unzersetzt. Die Imidgruppe hat schwachsaure Eigenschaften und lagert Ag und Na an.





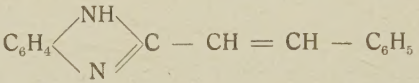
Das starksaure Nitrobenzimidazol wird schon von Ammonaik und von Soda aufgenommen und kann durch Säuren gefällt werden.

Die Methylgruppe im a-Methyl-Benzimidazol hat eine starke Reaktionsfähigkeit, und gleicht darin dem a-Methylchinolin, mit welchem es die Gruppierung auch gemeinsam hat.

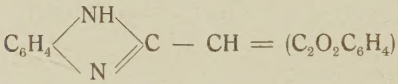


Wie *Bamberger* und *Lorenzen* nachweisen, kondensiert sich die Methylgruppe leicht mit:

Aldehyden zu Benzilidenderivaten.



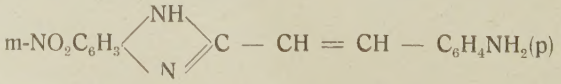
und mit Phtalsäureanhydrid zu Phtalon.

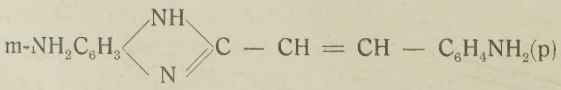


Durch die Einführung der Nitro- resp. Amidogruppe in den Benzimidazolring konnte man eine Vertiefung der Färbekraft und Verschiebung der Nuancen bei den direkten Farbbasen sowohl als auch bei den, aus ihnen dargestellten Azo- und Disazofarbstoffen erwarten.

Bei den oben erwähnten Arbeiten hatten sich diejenigen Methin-Ammonium-Farbstoffe in koloristischer Hinsicht als die besten erwiesen, bei denen die NH_2 Gruppe in der Para-Stellung zur chinoiden Gruppe — CH = CH — stand.

Daher wurden die Körper





zur Untersuchung bestimmt.

Bezüglich Darstellung und Eigenschaft dieser Produkte verweise ich auf den speziellen Teil.

Was die Färbeeigenschaften der beiden Körper anbetrifft so erweisen sich beide als sehr kräftige Farbstoffe.

Der m-Nitro-p-Amidokörper färbt als salzsaures Salz

tannierte Baumwolle . . . . rotorange,
Wolle . . . . . rötlichgelb.

Die Nitrogruppe zieht demnach die Nuance ins rötliche und stärkt auch die Färbekraft.

Der Diamidokörper färbt als salzsaures Salz

tannierte Baumwolle . . . . rotstichig gelb,
Wolle . . . . . schön kanariengelb.

Die Amidogruppe (die reduzierte m-NO_2-Gruppe) macht die Nuance heller und grünlicher.

Beide Körper sind starke und reine Farbstoffe. Durch Einführung von auxochromen- und salzbildenden Gruppen könnten sie sicherlich zu technisch brauchbaren Farbstoffen gemacht werden. Ihrer jetzigen Form haftet die schlechte Eigenschaft der Empfindlichkeit gegen Alkalien an, welche die Farbe direkt zum Verschwinden bringen.

Um zu sehen, ob die Nitro- resp. Amidogruppe in ihrer Stellung zu dem Amidazolring färbende Eigenschaft gibt, wurde der Körper

Benzyliden-m-Nitro-a-methyl-Benzimidazol,

dargestellt, bei welchem die Gruppe — CH_2 = CH_2 — nur als einfaches Chromophor wirkt.

Es zeigte sich jedoch, dass dieser Körper keinerlei färbende Eigenschaften hat.

Diazotiert und gekuppelt ergeben die beiden obenangeführten Körper, auf ungebeizter Baumwolle in neutraler Lösung gefärbt, folgende Färbungen:

Der m-Nitro-p-Amidokörper:

mit Naphtionsäure	mattes rot
H.-Säure	bläuliches Bordeaux
Chromotropsäure	tiefes Corinth
R.-Salz	Bordeaux.

Gegen das einfache para-amino-benzyliden-methyl-benzimidazol, welches ergab:

mit Naphtionsäure	feuriges Korallenrot
H.-Säure	grünliches Blau
Chromotropsäure	Indigo mit Kupferglanz
R.-Salz	rötlich dunkles Lila

bewirkt die Nitro-Gruppe eine Verschiebung der Nuancen und eine Verschlechterung des Farbcharakters.

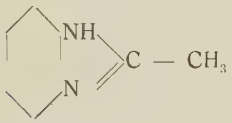
Der m-Amido-p-Amidokörper gibt:

mit Naphtionsäure	volles rot
H.-Säure	violett
Chromotropsäure	rötliches Blau
R.-Salz	Blau.

Die Färbungen sind ziemlich voll, die Nuancen aber nicht rein, dabei sind sie sehr säureempfindlich, und daher in dieser Form technisch nicht interessant.

Spezieller Teil.

a-Methylbenzimidazol.



o-Phenylendiamin wurde gewonnen durch Reduktion von o-Nitroanilin in alkoholischer Lösung mittelst Zinkstaub und Natronlauge nach der Methode von *Hinsberg* und *König* (B. 28. 2947), und erhält man bei einiger Uebung recht gute Ausbeuten.

Zur Darstellung von a-Methylbenzimidazol wurde das o-Phenylendiamin zuerst durch Lösen in Essigsäureanhydrid in das Diacetylderivat übergeführt, und dieses, nach Abscheidung mit Wasser und Trocknen, durch Erhitzung im Oelbade auf 170° in die Anhydrobase übergeführt.

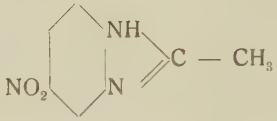
Später arbeitete ich nach *Ladenburg* (B. 8. 677) und nach *Dickman* (Diss. Marburg 1898), wie folgt:

50 Gr. o-Phenylendiamin,
100 Gr. Eisessig

werden zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man destilliert dann die Hälfte des Eisenessigs ab, löst den gelatinös erstarrenden Rückstand in verdünnter Salzsäure auf, stellt mit Wasser auf 500 cc. ein und fällt bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammo-

niak. Der weisse Niederschlag wird gut abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Aus Alkohol kristallisieren weisse Blättchen von Sm. 169,5°.

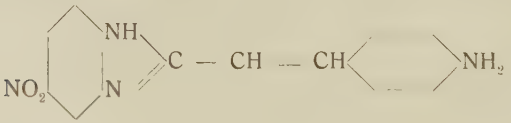
m-Nitro-a-Methylbenzimidazol.



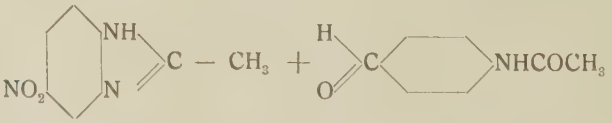
10 Gr. a-Methylbenzimidazol werden unter guter Kühlung in Kältemischung in kleinen Portionen in
30 Gr. Salpetersäure von 1,52° eingetragen.

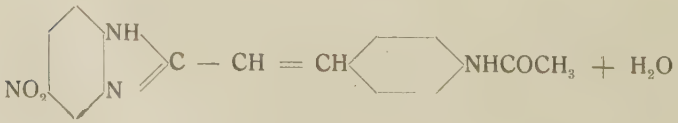
Nach vollendetem Eintragen überlässt man das Nitrationsgemisch ca. $^1/_2$ Stunde sich selbst, bis alles in Lösung gegangen ist, und giesst dann auf Eis. Es wird scharf abgesaugt, mit kaltem Wasser gut nachgewaschen, mit Na_2CO_3 neutralisiert, und aus Wasser umkristallisiert. Weisse Blättchen vom Sm. 221°.

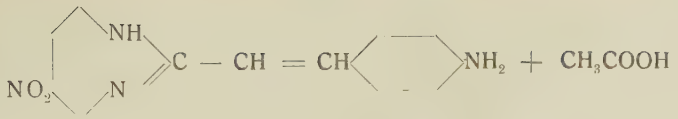
p-Amido-Benzyliden-m-nitro-benzimidazol.



Dieser Körper wurde dargestellt durch Kondensation von p-Nitro-methyl-Benzimidazol mit Acetyl-p-Amidobenzaldehyd, und nachheriges Abspalten der Acetylgruppe.

I. 

II 

III. 

Der Acetyl-p-Amido-Benzaldehyd wurde aus polimerisiertem technischem p-Amido-Benzaldehyd gewonnen, durch Herstellung des HCl-Salzes und dessen Weiterverarbeitung wie folgt:

50 Gr. p-Amido-Benzaldehyd-Chlorhydrat mit 100 cc Eisessig angeschlämmt, werden in eine heisse Lösung von

30 Gr. essigsaurem Natron, siccum, in
100 cc Eisessig einlaufen lassen. Man fügt dann
50 Gr. Essigsäure Anhydrid zu, hält 1 Stunde bei gelindem Sieden am Rückflusskühler und lässt über Nacht stehen. Die gelbe Lösung wird dann vom ausgeschiedenen NaCl abfiltriert, 100 cc Eisessig im Vacuum abdestilliert, der Rest mit 100 cc Wasser gemischt und mit trockner Soda kalt neutralisiert. Die erhaltene gelbliche Abscheidung wird aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute ca. 80% der Theorie.

Aus Wasser und aus Toluol umkristallisiert gelbliche Blättchen vom Sm. 154°.

Zur Kondensation werden

1 Teil m-Nitro-a-methyl-benzimidazol
1 Teil Acetyl-p-Amido-Benzaldehyd

im Oelbad bei 230° (Aussentemperatur) ca. 2 Stunden bis zur wachsartigen Konsistenz der Schmelze erhitzt. Die Masse wird mit Wasser und mit verdünntem Alkohol ausgekocht, und der Rückstand in Eisessig kochend gelöst. Der hieraus sich abscheidende gelbe, kristallinische Körper ergibt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 40 proz. Ameisensäure gelbe, mikroskopische Nädelchen, vom Sm. 320°. Wie die Amidobase enthält auch das Acetylprodukt Kristallwasser.

$C_{17}H_{14}N_4O_3$, $^1/_2$ aq.

0,1585 Gr. Subst. = 0,3609 Gr. CO_2 0,0651 Gr. H_2O.
I. 0,1439 „ „ = 21,1 cc N. bei 18° Temp. + 752 mm Bar.
II. 0,1650 „ „ = 22,8 „ „ „ 14° „ + 776 „ „

Berechnet: 61,63% C, 4,53% H, 16 61% N.
Gefunden: 62,09%, 62,02% C, 4,59% H, I. 16,671% N, II. 16,54% N.

Zur Abspaltung der Acetylgruppe wird in 40 proz. Essigsäure gelöst, 5 th. 20 proz. H_2SO_4 zugesetzt und 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Durch Ammoniak fällt die freie Amidobase als rote Masse aus, welche aus Alkohol umkristallisiert rote Schuppen, aus 40 proz. Ameisensäure gelbe Nädelchen vom Sm. 264° ergibt. Der Körper enthält 1 Mol. Kristallwasser, wie sich dieses auch bei dem ihm entsprechenden p-Amido-benzyliden-a-methyl-benzimidazol zeigte. (Rupe und Porai-Koschitz, Z. f. Farben- und Textilchemie II. Heft 23.)

$C_{15}H_{12}O_2N_4$, H_2O.

Substanz: 0,1060 Gr., N = 17,2 cc, Temp. 15°, Bar. 757 mm.
Berechnet: N = 18,74%. Gefunden: 18,82%.

Chlorhydrat. — Löst man die Base in heissem Alkohol und versetzt mit 1 Mol. HCl, so kristallisiert beim Erkalten das einsäurige Salz als prachtvoll roter Körper aus, welcher sich aus Wasser umkristallisieren lässt.

I. Subst. 0,1362 = 20,9 cc N. bei Temp. 18° + 714,5 mm Bar.
II. „ 0,121 = 18,5 cc N. „ „ 14° + 742 „ „
„ 0,1102 = 0,0458 AgCl.

Berechnet: N 16,74%. Gefunden: I. = 16,56% N, II. 16,74% N.
„ Cl 10,61% „ = 10,272% Cl.

Bei wiederholten Umkristallisieren aus Wasser wird durch Hydrolyse weitere HCl abgespalten.

0,0640 Gr. Substanz ergaben 0,0244 AgCl.
Berechnet 10,61% Cl. Gefunden 9,44% Cl.

Es ist das einsäurige Salz. Dasselbe löst sich schwer in Wasser. In verdünntem Alkohol und Salzsäure löst sich die Base schwach gelblich als zweisäuriges Salz und fällt darauf durch essigsaures Natron wieder rot aus. Bei langsamer Zugabe von essigsaurem Natron tritt erst Rötung der gelblichen Lösung ein und das Ausfällen der Base als tiefrotes Pulver. Es ist dies ein typisches Verhalten der Methinammonium-Körper.

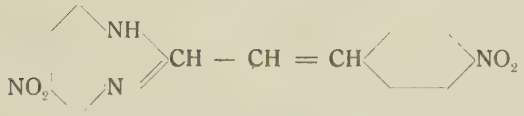
Lässt man die Lösung des HCl-Salzes in Sodalösung laufen (und zwar in 2 Mol. Na_2CO_3 auf 1 Mol. HCl zur Bildung von $NaHCO_3$) so fällt die Base in hellorange gefärbten Flocken aus, welche jedoch beim Umlösen in Alkohol sich tiefrot färben.

Wenn man das rote einsäurige Salz mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so verschwindet die rote Farbe und das Salz wird gelblich weiss. Es löst sich dieses zweisäurige Salz schwach gelblich in Wasser und scheidet sich in gelblich weissen Kristallen wieder aus.

Das salzsaure, einsäurige rote Salz dieser m-Nitro-p-Amido-Verbindung färbt

Wolle . . . . . orange
tannierte Baumwolle . . . orange

p-Nitro-Benzyliden-m-Nitro-a-Methyl-Benzimidazol.



1 Mol. m-Nitro-a-Methyl-Benzimidazol
1,5 Mol. p-Nitro-Benzaldehyd

werden im Oelbade 3 Stunden auf ca. 225° erhitzt und die erhaltene Schmelze mit verdünnter heisser Salzsäure behandelt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und die gelbe Masse mit Salssäure und Alkohol ausgekocht. Aus der Lösung kristallisierte das salzsaure Salz in gelblich weissen Nadeln. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol und Salzsäure wird gereinigt.

$C_{15}H_{10}N_4O_7HCl$

Cl 0,1127 Subst. = 0,0473 AgCl = 10,38 Cl
0,1343 Subst. = 0,0567 AgCl = 10,44 Cl } soll 10,245.

Aus der HCl-alkoholischen Lösung wird die Base durch Ammoniak gefällt, und durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure als schön gelbes kristallinisches Pulver erhalten. Der Sm. liegt über 320° (unzersetzt).

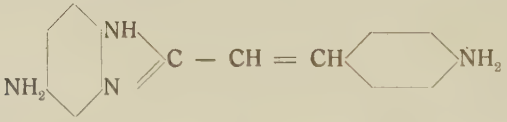
Die Base ist leicht löslich in Eisessig, Essigsäure, sowie Alkohol und Essigsäure; schwer löslich in Alkohol und Chloroform; unlöslich in Benzol und Ligroin.

$C_{15}H_{10}N_4O_4$ Mol. Gew. 310.

N I Subst. 0,1634 B 741 Temp. 13,5° Vol. N. 25,7 cc
II Subst. 0,1711 B 742 Temp. 16° Vol. N. 27,2 cc
= gef. N. 18,08 / und N. 18,09 } soll 18,06.

C & H: Subst. 0,1667 = 0,0517 H_2O & 0,3540 CO_2
gef. C. 57,92 H. 3,43
soll C. 58,06 3,23

p-Amido-Benzyliden-m-Amido-a-Methyl-Benzimidazol.



Der m-Nitro-p-Nitrokörper wird behufs Reduktion der beiden Nitrogruppen mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol am Rückflusskühler gekocht bis alles in Lösung gegangen ist, dann der Alkohol möglichst abgedampft, konzentrierte Salzsäure zugegeben und zum Kristallisieren stehen gelassen. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wnrde abfiltriert, in Wasser gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, wieder in Wasser gelöst und vollständig durch H_2S entzinnt. Die aus der eingeengten Lösung mittelst schwefligsaurem Natrium ausgefällte Base ist weiss, rötet sich aber an der Luft. In verdünntem Alkohol gelöst, und der Alkohol auf dem Wasserbade langsam verdunstet, erhält man die Base in schön goldglänzenden roten Blättchen vom Sm. 202°. Sie löst sich leicht in Salzsäure und fällt beim Zusatz von konzentrierter Salzsäure in weissen Kristallen aus, welche aus heisser Salzsäure umkristallisiert werden. Es ist dies das dreisäurige Salz, das aber wegen des notwendigen vorsichtigen Trocknens nicht ganz von überschüssiger Salzsäure befreit werden kann. An der Luft bräunt es sich schnell.

$C_{15}H_{13}N_3$, 3HCl.

Cl. I 0,2552 gr. Subst. = 0,3062 gr. AgCl. = 29,66 % Cl soll 29,5 %
II 0,1609 gr. 0,2050 gr. „ = 29,83 % „

N. Subst. 0,2027 gr. N 27,2 cc Tp. 21° B. 760 mm
N gef. 15,28 % soll 15,5 %.

Sulfat: Die Base wird in alkoholischer Lösung mit H_2SO_4 gefällt, und aus angesäuertem Wasser umkristallisiert. Schöne weisse Nadeln, welche beim Trocknen dunkeln. Es ist ebenfalls das dreisäurige Salz.

N Subst. 0,1281 gr. Vol. 16 cc. Tp. 21° B 751 mm
N. gef. = 14 % soll 14,07 %.

Aus der salzsauren Lösung fällt die Base
mit essigsaurem Natron gelb,
mit Ammoniak . . . weiss,
färbt sich jedoch beim Trocknen gelblich.

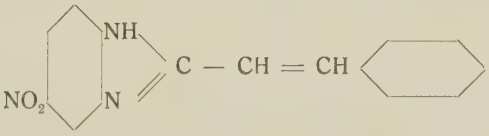
Wenn man der in Wasser aufgeschlämmten weissen Base langsam verdünnte Salzsäure zugibt, so bildet sich erst eine kanariengelbe Lösung des zweisäurigen Salzes, welche durch weiteren Zusatz von Salzsäure fast farblos wird, durch den Uebergang in das dreisäurige Salz.

Das dreisäurige Salz färbt im neutralen Bade unter Zusatz von etwas Glaubersalz

tannierte Baumwolle . . . . rötlich-gelb
Wolle . . . . . kanariengelb

Die Farben sind aber nicht alkali-beständig. Mit Ammoniak betupft, verschwindet die Färbung fast gänzlich, wird durch verdünnte Salzsäure aber wieder hervorgerufen.

Benziliden-m-Nitro-a-methyl-benzimidazol.



1 Mol. m-Nitro-a-methyl-benzimidazol,
2 Mol. Benzaldehyd

werden im Oelbade zwei Stunden auf 220° erhitzt. Die syrupartige Schmelze wird in heisse, verdünnte Salzsäure eingetragen und dann zur Reinigung von überschüssigem Benzaldehyd mit Wasserdampf behandelt.

Der Rückstand wird in Alkohol aufgenommen, und durch Einrühren in ammonokalisches Wasser die Base abgeschieden. Gereinigt wird durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Tierkohle, Filtrieren, Ausfällen mit Wasser und Umkristallisieren aus Essigsäure. Ueber H_2SO_4 sorgfältig getrocknet, stellt sie ein gelbliches Pulver dar, das sich schon bei 85° verflüssigt und dann zu einer glasartigen Masse erstarrt. Auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanten getrocknet, verliert sie 4,7 % Wasser, ist aber auch da scheinbar noch nicht wasserfrei. Sie enthält offenbar Kristallwasser.

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

Zur Herstellung des salzsauren Salzes wurde die Base in Alkohol gelöst, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und in Wasser einlaufen lassen. Das ausgeschiedene HCl-Salz wird aus Essigsäure umkristallisiert; gelblich weisses kristallinisches Pulver.

$C_{15}H_{12}N_3O_2Cl$

0,1341 gr. Subst. = 0,0500 gr. H_2O. 0,2923 gr. CO_2
= gef. C 59,45 % H 4,15 %
soll C 59,504 % H 4,29 %.

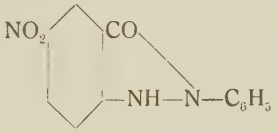
0,1943 gr. Subst. = 0,0939 gr. agCl.
gef. 11,52 % Cl
soll 11,72 % „

Der Körper hat keinerlei färbende Eigenschaften.

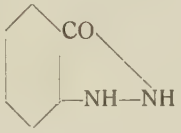
II.

Ueber m-Nitro-phenyl Indazolon.

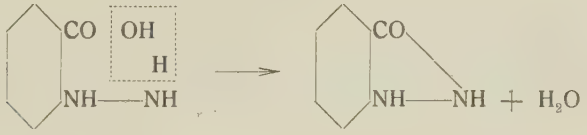
Anhydrid d. m. Nitro-o-Phenylhydrazinobenzoesäure



Das Anhydrid der o-Hydrazinobenzoesäure



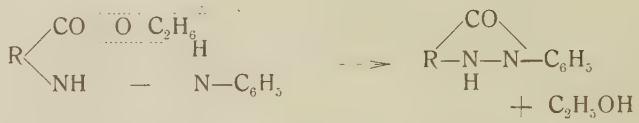
wurde von *E. Fischer* (B. B. 13.680) dargestellt, indem er die o-Hydrazinobenzoesäure im Kohlensäurestrom auf 220° erhitzte. Unter Wasserabspaltung vollzog sich die Kondensation.



Die o-Hydrazinobenzoesäure erhielt *E. Fischer* aus Anthranilsäure, durch Diazotieren derselben und Reduktion des Diazoniumssulfonats.

H. Rupe (B. B. 30 1099) erreichte diese Anhydridbildung auf anderem Wege. Er verwendet einen o-Hydrazinobenzoesäure-

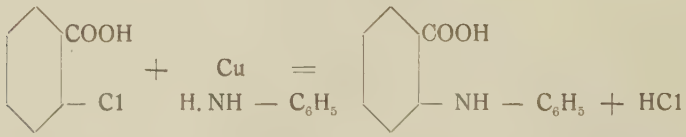
ester, und erhält das Anhydrid durch Abspaltung von Alkohol nach dem Schema



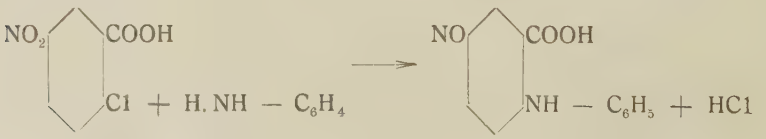
Als Ausgangsmaterial wählt *H. Rupe* den m-Nitro-o-Chlorbenzoesäureester, und wohl aus folgenden Gründen:

Das zu einer Carboxylgruppe o-ständige Halogen ist zum direkten Austausch nicht labil genug; das Carbonyl der $-C(=O)-OH$ Gruppe ist nicht so stark negativ wirkend, wie z. B. die benachbarte NO_2-Gruppe im o-Nitrochlorbenzol.

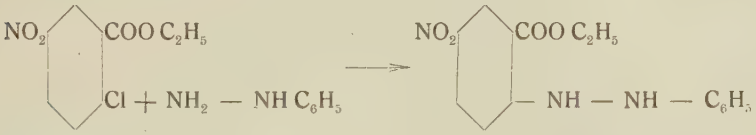
o-Chlorbenzoesäure lagert sich mit Anilin nicht direkt um. Der Umtausch des Cl. Atoms gelingt in diesem Falle nur in Gegenwart einer Contactsubstanz, hier am besten fein verteiltes Kupfer oder Kupfersalze (D. R. P. 145189). Die Umsetzung geht dann quantitativ vor sich.



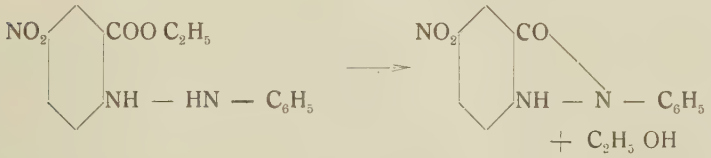
Schöpf (B. 22 3282) weist jedoch darauf hin, dass die Reaktion ebenfalls direkt verläuft, wenn durch Einführung einer weiteren negativen Gruppe in den Kern die Beweglichkeit des Chloratoms erhöht wird. m-Nitro-Chlor-Benzoesäure geht beim Erwärmen mit Anilin direkt in die m-Nitro-Phenylanthranilsäure über.



H. Rupe fand nun, dass sich Phenylhydrazin auf dieselbe Weise in den m-Nitro-Chlor-o-Benzoesäureester einführt, und zwar schon bei der Temperatur des Wasserbades.

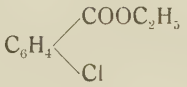


Nach Verseifen dieses Esters mit Aetznatron erhielt er beim Fällen durch Mineralsäure direkt das Anhydrid, unter Austritt von Alkohol.

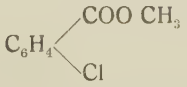


Auf Wunsch von Prof. *H. Rupe* habe ich diese Arbeit nochmals durchgenommen, um einzelne Reaktionsbedingungen klar zu legen.

Die direkte Kondensation des m-Nitrochlorbenzoesäureäthylester



mit Phenylhydrazin ist keine ganz glatte, indem auf dem Wasserbade die Reaktion sehr heftig verläuft, und Schmierenbildung eintritt. Einen guten Erfolg gab dagegen die Verwendung des Methylesters.



Versuche, die Reaktion in kochenden neutralen Lösungsmitteln von verschiedenem Siedepunkte vorzunehmen, gaben keine zufrieden-

stellenden Ausbeuten. Als solche Lösungsmittel wurden angewandt:

Benzol (Sd. 80 °)
Toluol („ 110 °)
Pyridin („ 115 °)
Xylol („ 137 °)

Die Reaktion bleibt auch bei Verwendung von Xylol an einem gewissen Punkte stehen und geht nicht weiter. Die Reaktionsgrenze wurde durch Erwärmen von Methyl-Ester und Phenylhydrazin im Oelbade festgestellt: Bei 140 ° tritt stürmische Reaktion mit Zersetzung ein.

Die besten Resultate ergab die direkte Schmelze von

1 Mol. Methyl-Ester
mit 3 Mol. Phenylhydrazin

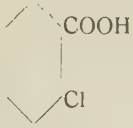
auf dem Wasserbade, wobei die Reaktion glatt verläuft, allerdings unter teilweiser Bildung von Indazolon.

Die Trennung des Indazolons von dem Hydrazinobenzoesäure-Ester gelingt aber leicht mittelst Aether, in welchem Indazolon fast unlöslich ist.

Wenn man zur Verseifung des Esters mit verdünnter Natronlauge kocht, so entsteht beim Fällen der tiefroten Lösung mit verdünnter Salzsäure ein brauner, flockiger Niederschlag. Verseift man jedoch statt dessen mit Barythydrat, so bekommt man beim Fällen des Indazolons grünlich gelbe Flocken, welche aus Eisessig umkristallisiert, direkt reines Indazolon geben.

Spezieller Teil.

o-Chlor-Benzoesäure.



Dieselbe wird aus Anthranilsäure durch Diazotieren und Zersetzen des Diazoniumchlorids mittelst Kupferchlorür und Salzsäure nach den Angaben von *Gräbe* (A. 276,54) dargestellt.

50 Gr. Anthranilsäure
250 cc. Wasser
100 cc. Salzsäure roh
} gut verrührt

werden unter Eiszusatz bei ca. 0° mit einer Lösung von

27 Gr. Nitrit
200 cc. Wasser

diazotiert, unter Prüfung auf kleinen Ueberschuss von HNO_2 mit Jodkaliumstärkepapier.

Heisse, helle Kupferchlorürlösungen, dargestellt durch Verkochen von

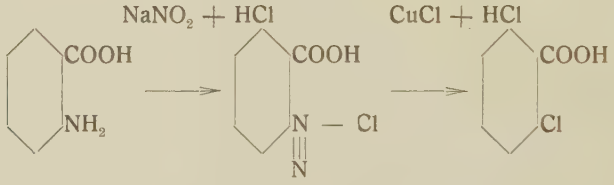
20 Gr. Kupferchlorid
20 cc. Wasser
80 cc. Salzsäure roh
10 Gr. Kupferspähne
wird in einen Stutzen mit
100 cc. Wasser und
100 Gr. Eis

gegossen, wobei das Kupferchlorür als weisse Masse ausfällt. Nach Abkühlen auf ca. 5° lässt man die Diazoanthranilsäurelösung langsam unter gutem Rühren einlaufen. Bei heftiger Entwicklung von Stickstoff fällt die Chlor-Benzoesäure als gelblich weisse Masse aus. Gut abgesaugt und ausgewaschen wird der Filterkuchen mit

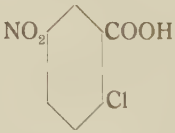
100 cc. kaltem Wasser

angerührt, mit NaOH schwach alkalisch in Lösung gebracht, filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

Aus verdünntem Alkohol (mit Thierkohle) und aus Wasser umkristalliert, erhält man sie in schönen weissen Blättchen vom Sm. 138°.



m-Nitro-o-Chlor-Benzoesäure.



Nach Angabe von *H. Rupe* (B. 30,1099) werden

40 Gr. o-Chlor-Benzoesäure in
200 Gr. Schwefelsäure von 66° Bé

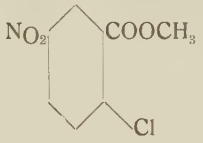
angerührt, in einem *Witt*'schen Kolben in Kältemischung gekühlt, und bei 0—5° eine Mischung von

38 Gr. Salpetersäure von 1,52° mit
80 „ Schwefelsäure von 66° Bé

unter gutem Rühren eintropfen lassen. Es dauert dies ca. 2 Stunden. Man lässt 12 Stunden in der Kältemischung stehen, ohne dieselbe zu erneuern, wobei sich der Nitrokörper in grauweissen Schuppen ausscheidet. Auf Eis gegossen und abgesaugt

wird der Filterkuchen mit ca. 100 cc. kaltem Wasser verrührt, in Natronlauge (schwach alkalisch) aufgenommen, und das Filtrat mit Salzsäure ausgefällt. Aus verdünntem Alkohol (mit Thierkohle) und dann aus Wasser umkristallisiert erhält man schöne weisse Nadeln vom Sm. 168°.

m-Nitro-o-Chlor-Benzoesäure-Methyl-Ester.



Eine Lösung von

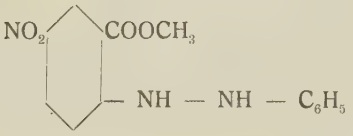
30 Gr. m-Nitro-o-Chlor-Benzoesäure in
75 cc. Methylalkohol

wird unter Eiskühlung mit Salzsäuregas übersättigt. Nach zwölfstündigem Stehen bei Zimmertemperatur, wobei sich der vorher ausgeschiedene Ester wieder löst, giesst man auf Eis, filtriert den ausgefallenen Ester ab und wäscht mit Wasser gut nach. Der Filterkuchen wird mit 100 cc. Wasser angerührt, und zur Entfernung zurückgebliebener freier Nitro-Chlor-Benzoesäure mit festem $NaHCO_3$ bis zur schwachen Alkalinität unter gutem Rühren versetzt. Filtriert und gut ausgewaschen, löst man den feuchten Filterkuchen in wenig Alkohol, und lässt kristallisieren. Nochmals aus Alkohol umkristallisiert (mit Thierkohle) erhält man je nach der Konzentration der Lösung lange Nadeln oder weisse Blättchen, welche auf Thon getrocknet werden. Sm. 68°.

$C_8H_6NO_4Cl$

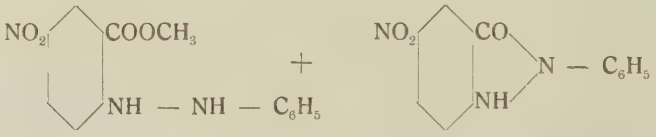
Subst. 0,1596 gr. Vol. N. 9,1 cc. T. 16°. B. 734 mm
= 6,67 % N. berechnet 6,59 % N.

m-Nitro-o-Phenyl-Hydrazino-Benzoesäure-Methyl-Ester.



10 Gr. m-Nitro-o-Chlor-Benzoesäure-Methyl-Ester
12 Gr. Phenylhydrazin

werden auf dem Wasserbade 4 Stunden erwärmt. Unter Blasenbildung verläuft die Reaktion gleichmässig und ruhig. Die halbstarre, braunrote Schmelze wird dann mit wenig Alkohol angerührt, und in salzsäurehaltiges kaltes Wasser gegossen. Zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins wird so lange turbiniert, bis die zuerst braune, weiche Masse sich als gelbes, sandiges Pulver abgeschieden hat. Dasselbe wird getrocknet, und zweimal aus Alkohol umkristalliert. Man erhält feine gelbe Nadeln, welche ein Gemisch darstellen von Hydrazinoester und dem schon in der Schmelze gebildeten Indazolon.



Die beiden Körper unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether, in welchem der Ester leicht löslich ist, das Indazolon dagegen fast unlöslich. Man schüttelt mit Aether aus und filtriert vom Ungelösten ab. Der aus der ätherischen Lösung durch Abdestillieren des Aethers erhaltene Rückstand wird nochmals aus Alkohol umkristallisiert, und erhält man so den reinen m-Nitro-o-phenylhydrazino-Benzoesäure-Methyl-Ester in feinen gelben Nadeln von Sm. 140°.

Aus Aether kristallisiert der Ester in schön ausgebildeten Oktaedern.

$C_{14}H_{13}O_4N_3$

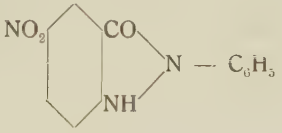
Subst. 0,1610 gr. = 0,3471 gr. CO_2, 0,0668 gr. H_2O
C. gef. 58,792 % soll 58,539. H. gef. 4,486, soll 4,529
Subst. 0,1726 gr. Vol. N. 22 cc. Tp. 16°. B. 754 mm
N. gef. 14,670 % soll 14,534 %.

Es wurden auch teilweise rotorange Nädelchen beobachtet, besonders beim Kristallisieren aus Aether. Bei 130° geht aber die rotorange Farbe in Gelb über, und der Sm. ist ebenfalls 140°.

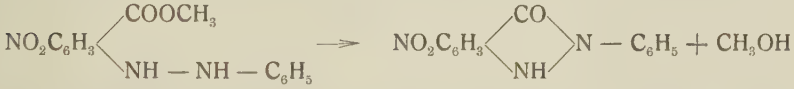
Der Grund der abweichenden Farbe liegt wohl in einer leichten oberflächlichen Oxydation durch die Luft.

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol.

m-Nitro-phenyl-Indazolon.



m-Nitrohydrazino-Benzoesäure-Methyl-Ester wird mit Barytwasser im Ueberschusse 2 Stunden gekocht. Die rote Lösung wird filtriert und mit verdünnter Salzsäure heiss ausgefällt.



Der graugrüne Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure nochmals auf dem Wasserbade ausgezogen, abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet. Zur Entfernung etwa unverseiften Esters kocht man mit wenig Alkohol aus, trocknet und kristallisiert aus heissem Eisessig um. Grünlichgelbe Nädelchen, welche keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern bei 260° sintern und verkohlen.

$C_{13}H_9N_3O_3$

Subst. 0,1840 gr. Vol. N. 26 cc. T. 15°. B. 757 mm
N. gef. 16,38 % berechnet 16,47 %
Subst. 0,1309 gr. = 0,2922 gr. CO_2, 0,0429 gr. H_2O
gef. 60,87 % C 3,53 % H
berechnet 61,18 % „ 3,56 % „

Löslich in heissem Eisessig; wenig löslich in Alkohol, Benzol, Azeton; unlöslich in Aether und Ligroin.

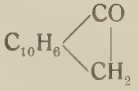
Das m-Nitro-phenyl-Indazolon löst sich leicht in Aetznatron in tiefroter Farbe, mit kohlensaurem Natron löst es sich erst bei längerem Erwärmen. Aus einer konzentrierten Lösung von NaOH kristallisiert es in roten, grün schimmernden Blättchen.

III.

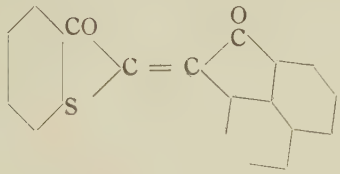
Ueber Derivate des Acenaphtenons.

Das Acenaphten, $C_{10}H_6$ findet sich in belangreicher Menge im Steinkohlenteer, und wurde von Berthelot 1867 entdeckt. Es schmilzt bei 95 °, siedet bei 278 ° und kristallisiert in weissen, langen Nadeln. Seiner Konstitution nach ist es ein Naphtalinkern mit einem gesättigten Fünfring gepaart.

Dieser, leicht in guter Reinheit zugängige Körper wurde von der Technik lange vernachlässigt, bis die aufklärenden Arbeiten über seine Konstitution und seine Derivate es ermöglichte, durch Verwendung von Acenaphtenon



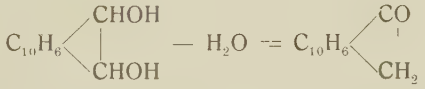
in Verbindung mit Oxythio-naphten einen wertvollen roten Farbstoff der Thio-Indigoreihe zu erzeugen, und zwar von dem Typus



(G. f. chemische Industrie Basel, D. R. P. 205377).

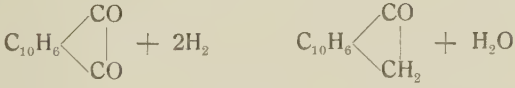
Es ist seither eine Reihe von Patenten erschienen, welche die Verwendung des Acenaphtenons und des Acenaphtenchinons für Farbstoffdarstellung behandeln, und das Interesse der Technik für diese Körper zeigen.

Die grundlegenden Arbeiten über das Acenaphten und seine Derivate verdanken wir *Gräbe* und seinen Mitarbeitern. Was speziell das Acenaphtenon betrifft, so wurde dasselbe zuerst von *Ewan* und *Kohen* (J. Chem. Soc. 1889. 580) durch Reduktion von Acenaphtenonglycol erhalten,

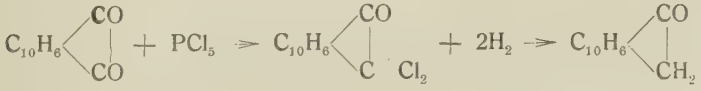


und tritt diese Wasserabspaltung nach *Gräbe* und *Gfeller* schon beim Kochen des Acenaphtenglycols mit Salzsäure ein. Dieser Weg der Darstellung war aber zu umständlich, und nahmen *Gräbe* und seine Mitarbeiter das Acenaphtenchinon als Ausgangspunkt.

Gräbe und *Gfeller* (B. 25. 653 A. 276. 12) reduzieren Acenaphtenchinon direkt mit Zinkstaub in Eisessig.



Gräbe und *Jequier* (A. 290 197) führen das Acenaphtenchinon mittelst P Cl_5 in sein Chlorid über, und reduzieren dieses ebenfalls mit Zink und Eisessig.



Der letztere Weg ist jedenfalls der bessere. Das Chlorid wird in guter Ausbeute leicht erhalten. Bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub konnte ich jedoch keine zufriedenstellenden Resultate erhalten. Ich benützte daher zur Dehalogenierung Eisen und Essigsäure, wie ich im experimentellen Theile genauer angebe. Die Reduktion verläuft dabei gleichmässiger, schneller, und mit weniger Harzbildung.

Das Acenaphtenon ist durch seine Gruppe $\begin{matrix} -\ C{=}O \\ |\ \ \ \ \\ -\ CH_2 \end{matrix}$ sehr aktionsfähig gegen Aldehyde. *G. Schmidt* (B. 14. 575) wies zuerst darauf hin, dass Aldehyde und Ketone mit der Gruppe — — $CO - CH_3$ in Gegenwart von Alkali glatt kondensieren unter Austritt von Wasser, und zeigte dies in seiner Arbeit über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Aceton in Gegenwart von Alkali.

Claissen (B. 14. 2470) fand, bei der Wiederholung der Arbeiten Schmidt's, dass sich bei der Kondensation von Benzaldehyd und Aceton mit verdünnter Natronlauge neben dem festen Kondensationsprodukt stets noch eine erhebliche Menge eines gelben Oeles abschied, welches er aber nicht näher untersuchte.

Baeyer und *Drewsen* (B. 15. 2856) schlossen aus *Claissen*'s Beobachtungen, dass sich bei der Kondensation wahrscheinlich ein Zwischenprodukt bilde, und dieselbe in zwei Phasen verläuft.

$$\text{I. } R - CHO + \begin{matrix} HCH_2 \\ | \\ CO - CH_3 \end{matrix} = R - CHOH - CH_2 - CO - CH_3$$

welches in zweiter Phase durch Abspaltung von H_2O in das Endprodukt.

$$\text{II. } R - CH = CH - CO - CH_3 + H_2O$$

übergeht.

Es gelang ihnen auch, bei Kondensationen von O-Nitrobenzaldehyd mit Aceton und verdünnter NaOH bei kurzem leichten Erwärmen ein Produkt von der Formel

$$NO_2C_6H_4 - \begin{matrix} OH \\ | \\ CH \end{matrix} - CH_2 - CO - CH_3$$

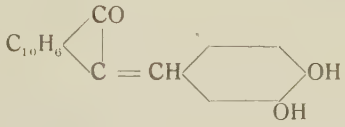
zu erhalten, welches beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid Wasser abspaltete, und in das Nitrobenzylidenaceton

$$NO_2C_6H_4 - CH = CH - CO - CH_3$$

überging.

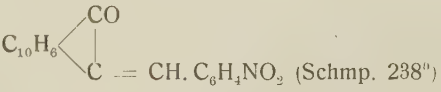
Der Zweck vorliegender Arbeit war nun einerseits festzustellen, wie die Kondensation von Aldehyden mit Acenaphtenon verläuft, ob Zwischenprodukte (Aldole) willkürlich erhältlich und isolierbar sind, anderseits durch Darstellung eines hydroxylierten Kondensationsproduktes,

aus Acenaphtenon und Protecatechualdehyd

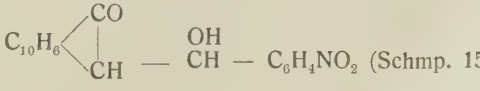


den Wert der Carbonylgruppe des Acenaphtenons als Chromophor kennen zu lernen.

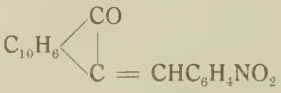
Da nach *Bayer* und *Drewsen* die Nitroaldehyde die beständigsten Aldole liefern, wurde p-Nitro-Benzaldehyd und Ortho-Nitro-Benzaldehyd zur Kondensation genommen. Gleiche Moleküle p-Nitrobenzaldehyd und Acenaphtenon mit verdünntem Aeznatron versetzt geben bei verschiedener Zeitdauer stets eine schwefelgelbe feste Ausscheidung, welche nach der Analyse das fertige Kondensationsprodukt ist



Da die Verschiedenheiten von Temperatur und Zeit bei Verwendung von Natronlauge auf den schnellen Verlauf der Reaktion keine Einwirkung, hatte wurde mit einem milderen Kondensationsmittel versucht. Gibt man Pyridin zu der Reaktionsflüssigkeit und erwärmt auf dem Wasserbade, so erhält man in der Wärme keine Ausscheidung. Erst beim Erkalten tritt Kristallisation eines gelben Körpers ein, welcher nach der Analyse das gesuchte Aldol ist.



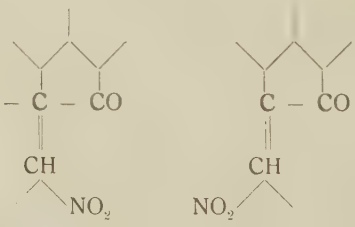
Anders verhält es sich bei der Kondensation mit Ortho-Nitro-Benzaldehyd. Da die Verwendung verdünnter Natronlauge hier keine guten Resultate ergab, wurde in wässerig-alkaholischer Lösung mit kohlensaurem Natron gearbeitet. Es entsteht eine feste gelbe Ausscheidung, welche nach Auswaschen und Umkristallisieren aus Eisessig schöne gelbe Nadeln ergab, die bei 245° anfangen zu sintern und zu verkohlen, und sich in konz. Schwefelsäure violett auflösen. Die Analyse ergibt Zahlen auf das fertige Kondensationsprodukt.



Nimmt man die Kondensation unter Zusatz von Prydin vor, so erhält man beim Erkalten Abscheidung einer öligen Masse, welche kristallinisch erstarrt, und beim Umkristallisieren aus Chloroform schöne gelbe Nadeln liefert vom Schmelzpunkt 168°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

Behandelt man den Körper in alkoholischer Lösung mit Alkali, oder kristallisiert ihn aus Eisessig um, so geht er in das mit NaOH erhaltene, oben beschriebene Kondensationsprodukt über, welches über 245° verkohlt, und sich in konzentrierter Schwefelsäure violett löst.

Zur Ueberraschung lag aber nicht das gesuchte Aldol vor. Die Analysenzahlen zeigen genaue Uebereinstimmung mit dem Endprodukt der Kondensation. Ich kann mir nur erklären, dass hier eine Stereo-Isomerie vorliegt, die cis- und trans-Form desselben Körpers, wie es bei der Orthostellung der NO_2 Gruppe leicht möglich ist.

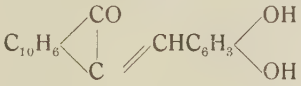


Die labilere cis-Form hat auch hier diejenigen Merkmale, welche nach den Arbeiten von *Baeyer* und *Wislicenus,* über die Stereo-Isomerien als charakteristisch festgelegt sind: niedrigeren Schmelzpunkt (168°), leichtere Löslichkeit, und Umlagerung durch Alkalien und Säuren in die über 245° verkohlende, schwerer lösliche, trans-Form.

Auch die Farbenreaktionen der trockenen Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure, orange, resp. violett, lassen im Verein mit den gleichen Analysenzahlen der beiden Körper den Schluss ziehen, dass eine innere Umlagerung stattfindet bei Behandlung mit Alkalien und Säuren.

Ein Aldol konnte mit o-Nitro-Benzaldehyd vorläufig nicht erhalten werden, da die Kondensation zum Benziliden-acenaphtenon sich sehr rasch vollzieht.

Was das o-Dioxy-Benziliden-Acenaphtenon betrifft,



so verläuft die Kondensation von gleichen Molekülen Acenaphtenon und Protecatechu-Aldehyd in alkoholischer Lösung, bei Uebersättigen mit Salzsäure in der Kälte, sehr glatt. Nach vollständiger Sättigung mit Salzsäure auf Eis gegossen, erhält man einen grünlich gelben Körper, der aus Aceton und Ligroin umkristallisiert werden kann. Körnige Kristalle, welche unter dem Mikroskop die Form von aufeinander lagernden Platten zeigen. Sm. 205°.

Durch die beiden o-ständigen Hydroxylgruppen ist der Körper ein Beizenfarbstoff, und zieht auf Metallbeizen im essigsauren Bade gut auf. Er gibt:

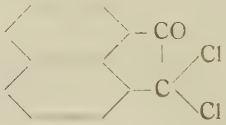
Mit Aluminium, Zinn, Wismuth, Thorium ein gelborange. in aufsteigender Rötung,
mit Titan . . . . . braun,
mit Eisen . . . . . braunschwarz.

Die Färbungen sind gut seifenecht.

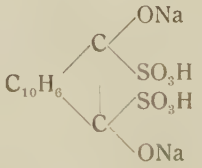
Spezieller Teil.

Acenaphtenon.

Acenaphtenchinondichlorid.



Um ein reines Dichlorid zu erhalten, ist es wesentlich, ein möglichst reines Acenaphtenchinon zu der Chlorierung zu verwenden. Zu diesem Behufe führt man das rohe Acenaphtenchinon durch Erwärmen mit verdünntem Bisulfit (2 Mol.) in sein wasserlösliches Disulfit über,



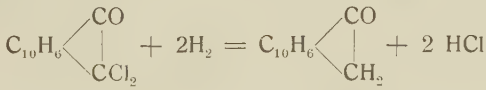
filtriert die heisse Disulfitlösung, und fällt heiss mit verdünnter Schwefelsäure. Man erwärmt noch einige Zeit nach Zusatz der Schwefelsäure, und fällt dabei das reine Acenaphtenchinon in gelben feinen Nädelchen aus. Man filtriert, wäscht gut aus, und trocknet scharf.

40 Gr. Acenaphtenchinon werden in
150 cc. Toluol
eingerührt,

50 Gr. Phosphorpentachlorid (ca. 1,25 Mol.) zugesetzt, und dann am Rückflusskühler erhitzt. Es beginnt eine heftige Reaktion, wobei das Acenaphtenchinon vollständig in Lösung geht. Man erwärmt bis zum Verschwinden der Reaktion, und filtriert heiss. Beim Erkalten kristallisiert der grösste Teil des Chlorids in harten, je nach Verlauf der Reaktion hellen oder bräunlichen Kristallen aus. Man filtriert ab, kocht mit etwas verdünnter Bisulfitlösung zur Entfernung etwa nicht angegriffenen Acenaphtenchinons aus, wäscht mit Wasser, und trocknet die Kristalle. Die Toluolmutterlauge giesst man in Wasser zur Zersetzung des Phosphortrichlorids, lässt absitzen, trennt im Scheidetrichter, destilliert den grössten Teil des Toluols ab, und erhält so den Rest des Dichlorids.

Ausbeute 35—38 Gr. Aus Benzol umcrystallisirt: weisse, körnige Crystalle vom Sm. 146,5 °.

Reduktion des Dichlorids zu Acenaphtenon.



10 Gr. Acenaphtenchinondichlorid, grob gepulvert, werden in 100 cc. Essigsäure 80 %tig eingeführt, und auf dem Wasserbade erwärmt. Bei ca. 90 ° fängt man an, Eisenfeile in kleinen Portionen zuzugeben, sodass die Reaktion stets im Gange bleibt, aber nie zu heftig wird. Das vorher noch ungelöst gebliebene Dichlorid löst sich dabei auf. Während der Reaktion steigt die Temperatur auf ca. 112°—115°. Nach Beendigung der Reaktion, was aus dem Fallen der Temperatur ersichtlich wird, lässt man noch ½ Stunde stehen, filtriert dann vom Eisenschlamm ab, und giesst in kaltes Wasser. Das in gelblichen Flocken ausfallende Acenaphtenon wird scharf abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen, der Filterkuchen in 40 %iger Essigsäure kochend gelöst, und von etwas gummiartigem Rückstande abfiltriert. Das Filtrat,

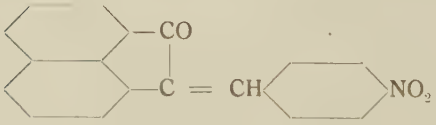
mit Tierkohle aufgekocht, gibt beim Erkalten eine reichliche Kristallisation von Acenaphtenon in gelblich weissen Nadeln. Zur vollständigen Reinigung kann man nochmals aus wässerigem Alkohol umkristallisieren, und erhält so weisse Nadeln vom Sm. 121°. Der oben erwähnte gummiartige Rückstand liefert beim Abtreiben mit Wasserdampf noch einen Teil Acenaphtenon.

Das Roh-Acenaphtenon kann auch (nach Gräbe und Jequier) direkt mit Wasserdampf behandelt werden. Acenaphtenon geht dabei in weissen, käsigen Flocken über, welche durch Umkristalliseren aus Alkohol ganz reines Produkt liefern. Diese Arbeitsweise ist jedoch sehr zeitraubend.

Ausbeute 55 %—63 % der Theorie.

Die besten Ausbeuten ergeben sich bei Verarbeitung von kleineren Portionen Dichlorid.

p-Nitrobenzyliden-Acenaphtenon.



Die Lösungen von:

1 Tl. Acenaphtenon in
10 „ Alkohol
1 „ p-Nitrobenzaldehyd in
10 „ Alkohol

werden warm zusammengegossen, und einige Tropfen 10 %iger Natronlauge zugegeben. Die Lösung färbt sich grün, und es scheidet sich beim Stehen das Kondensationsprodukt als gelber Körper aus. Man filtriert ab, wäscht mit Alkohol gut aus und kristallisiert zweimal aus Eisessig um.

Kanariengelbe Nadeln vom Sm. 238 °.

$C_{19}H_{11}NO_3$

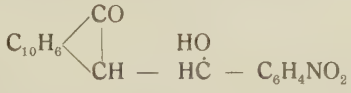
Substanz 0.0792 gr. = 0.0283 gr. H_2O 0.2207 gr. CO_2
gef. 3.34 % H + 75.99 % C
berechn. 3.65 % H + 75.74 % C.

N. Subst. 0.0875 gr. = 3,3 cc. N. Tp. 15 ° Bar. 757 mm
N. gef. 4,37 % soll 4,65 %

Löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol, Chloroform, Benzol.
Schwer löslich in Aether.
Unlöslich in Ligroin.
Lösung in conc. Schwefelsäure — gelb.

Kondensation II.

Nimmt man zur Kondensation im gleichen Ansatze wie oben Pyridin, so geht dieselbe nur bis zum Aldol.



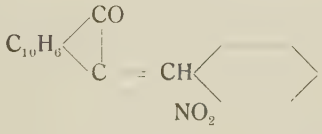
Aus der erkalteten Lösung kristallisieren schöne gelbe Nadeln aus vom Sm. 198 °.

C. Subst. 0.1538 gr. = 0. 4156 gr. CO_2 0.0538. gr. H_2O
gef. C. 71.601 % H 3.802 %
soll 71.47 % 4.08 %

N. 0.1561 gr. Vol. 5.8 cc. N. Tp. 15 °. Bar. 749 mm
gef. N = 4.27 %
soll N = 4.38 %

Löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, Aether.
Unlöslich in Ligroin.
Lösung in conc. Schwefelsäure — gelb.

o-Nitro-Benziliden-Acenaphtenon.



Kondensation I.

1 Tl. Acenaphtenon gelöst in
10 „ 50%igem Alkohol, und
1 „ o-Nitrobenzaldehyd gelöst in
10 „ 50%igem Alkohol

werden warm zusammengegossen, einige Kristalle von Kristallsoda zugesetzt, und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbt sich violettrot, und es scheidet sich nach und nach eine hellgelbe Masse aus. Man filtriert ab, wäscht mit heissem Wasser nach, und kristallisiert zweimal aus Eisessig um. Schöne gelbe harte Nadeln, welche bei 260° ohne zu schmelzen verkohlen

In konzentrierter Schwefelsäure violette Lösung.

Löslich in Aceton, Eisessig, Alkohol, Chloroform, Benzol.
Unlöslich in Ligroin.

$C_{19}H_{11}NO_3$

Subst. 0.1017 gr. = 0.0353 gr. H_2O 0.2818 gr. CO_2
gef. H. 3.883% C 75.57%
soll 3.654% 75.74%

N. „ 0.1141 gr. Vol. 4.6 cc. T. 15_0 B. 749 mm
N = 4.63%
soll 4.65%

Löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform.
Schwer löslich in Aether, Benzol.
Unlöslich in Ligroin.

Kondensation II.

Die warmen Lösungen von:

1 Tl. Acenaphtenon in
10 „ Alkohol, und
1 „ o-Nitrobenzaldehyd in
10 „ Alkohol

werden zusammengegossen, 1 Teil Pyridin zugesetzt, und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt eine Farbenveränderung nach bräunlichgelb ein und beim Erkalten scheidet sich eine weiche Masse aus, welche kristallinisch erstarrt. Dieselbe wird gut mit warmem Wasser ausgelaugt und nach dem Trocknen aus Chloroform oder aus Aceton umkristallisiert. Schöne gelbe Nadeln vom Sm. 168°. Dieselben lösen sich in conc. Schwefelsäure orangerot. In Eisessig gelöst und gekocht kristallisieren beim Erkalten grünliche Nädelchen aus, welche sich in conc. Schwefelsäure violett lösen und bei 260° verkohlen.

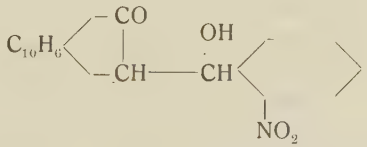
Löst man sie in verdünntem Alkohol, gibt etwas Kristallsoda zu und erwärmt auf dem Wasserbade, so scheiden sich Kristalle aus, welche sich in conc. Schwefelsäure violett lösen und bei 260° verkohlen.

I. Subst. 0,1551 gr. = 0,0532 gr. H_2O 0,4309 gr. CO_2
II. Subst. 0,1270 gr. = 0,0445 gr. H_2O 0,3528 gr. CO_2

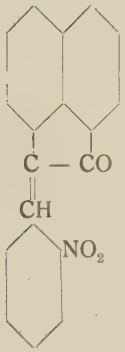
berechnet H. 4,08 % C 71,47 % für Aldol $C_{19}H_{12}NO_3$

gefunden I. H. 3,83 % C. 75,768 %
II. H. 3,91 % C. 75,79 % } wie Kondensation I.

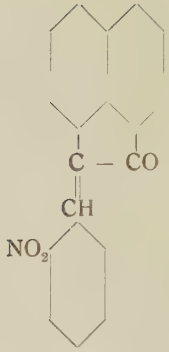
Die Analysenzahlen stimmen wider Erwarten nicht auf Aldol,



sondern auf das vorher beschriebene Kondensationsprodukt bei Verwendung von Natronlauge. Es sind demnach dieselben Körper, und ist anzunehmen, dass hier eine Stereo-Isomerie vorliegt. Dass der Körper mit Alkali sowohl als mit Eisessig das Verhalten des Kondensationsproduktes I annimmt, lässt sich durch die Aenderung der stereometrischen Form erklären, wie solche ja schon bei einer Reihe anderer Körper vorliegt.



cis-Form

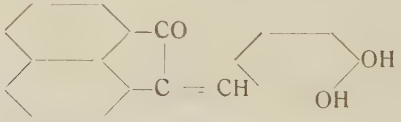


trans-Form

Wie schon in der Einleitung erwähnt, spricht dafür auch das übrige Verhalten wie:

Leichtere Löslichkeit, besonders in Aether, niedrigerer Schmelzpunkt, Orange-Lösung in konz. Schwefelsäure und Uebergang durch Alkalien und durch Eisessig in den Körper von gleichen Analysenzahlen aber schwererer Löslichkeit (fast unlöslich in Aether), hohem Schmelzpunkte (resp. Verkohlen bei 260°) und violetter Lösung in konz. Schwefelsäure.

o-Dioxybenzylidenacenaphtenon.



1 Tl. Acenaphtenon gelöst in
10 Tl. Alkohol, und
1 Tl. Protecatechualdehyd gelöst in
10 Tl. Alkohol werden kalt zusammengegossen, und unter Eiskühlung mit Salzsäure übersättigt. Sofort auf Eis gegossen, fällt das Kondensationsprodukt als gelbe Masse aus. Man kocht mit Wasser aus, und kristallisiert aus Aceton und Ligroin um. Bräunliche Kristalle, welche unter dem Mikroskop die Form von Platten zeigen. Sm. 215°.

$C_{19}H_{12}O_3$

Subst. 0,1595 gr. = 0,0619 gr. H_2O 0,4623 gr. CO_2
gef. H = 4,31 % C = 78,99 %
soll H = 4,166 % C = 79,16 %

Löst sich leicht in Alkalien; in Ammoniak gelbrot, in Natronlauge violettrot; in conc. Schwefelsäure gelbrot.

Wegen den beiden ortho-ständigen Hydroxylgruppen ist der Körper ein Beizenfarbstoff und färbt in essigsaurem Bade:

Auf Thonerdebeize	gelborange
Zinn	do.
Wismut	do.
Thorium	do.
Zirkonium	rotorange
Chrom	do.
Titan	braun
Eisen	braunschwarz

Löslichkeit: leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, Chloroform und Essigsäure.

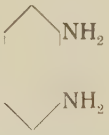
Unlöslich: in Ligroin.

Zusammenstellung der Resultate.

(Die neudargestellten Körper sind mit *) bezeichnet.)

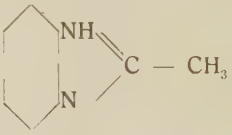
I. Ueber Methinammonium-Farbstoffe.

1. Durch Reduktion von o-Nitranilin stellte ich das o-Phenylendiamin dar,



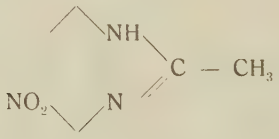
2. welches durch Kochen mit Eisessig übergeführt wurde in das

a-Methyl-Benzimidazol,



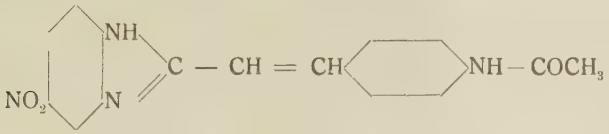
3. und dieses durch Nitrieren in das

m-Nitro-a-methyl-Benzimidazol.



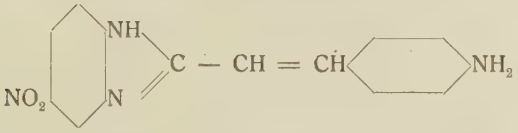
4*). Die Kondensation mit Acetyl-p-Amido-Benzaldehyd führte zum

Acetyl-p-Amido-Benzyliden-m-Nitro-a-methyl-Benzimidazol,



durch dessen Verseifung erhalten wird

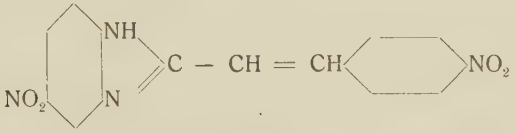
5*. p-Amido-Benzyliden-m-Nitro-a-methyl-Benzimidazol:



Dasselbe ist ein charakteristischer Methin-Ammonium-Farbstoff. Seine mineralsauren Salze geben auf tannierter Baumwolle und auf Wolle schöne und starke Färbungen, welche aber nicht alkalibeständig sind. Azofarbstoffe daraus, in Kombination mit Naphtylamin, Naphtol- und Amido-naphtol-sulfosäuren, geben ziemlich volle, aber nicht sehr klare und säure-empfindliche Färbungen.

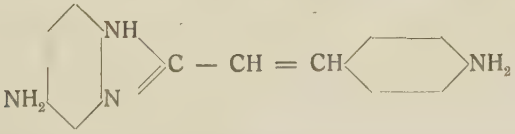
6*. Das durch Kondensation von m-Nitro-Benzimidazol mit p-Nitro-Benzaldehyd dargestellte

p-Nitro-benzyliden-m-Nitro-a-methyl-Benzimidazol



wird durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure übergeführt in das

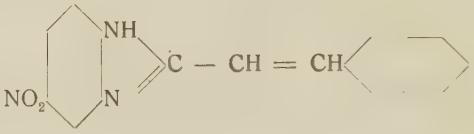
7*. p-Amido-benzyliden-m-Amido-a-methyl-Benzimidazol.



Dasselbe zeigt gleichfalls alle Eigenschaften eines Methinammonium-Körpers. Die mineralsauren Salze geben auf tannierter

Baumwolle und auf Wolle ein starkes, schönes Gelb von reiner Nuance, aber unbeständig gegen Alkalien, Tetrazo-Farbstoffe daraus, in Kombination mit Naphtylamin-, Naphtol- und Amidonaphtol-Sulfosäuren ziehen gut auf ungebeizte Baumwolle, und liefern recht kräftige aber säureempfindliche Färbungen.

8*. Durch Kondensation von m-Nitro-Benzimidazol und Benzaldehyd entsteht das Benzyliden-m-Nitro-a-Methyl-Benzimidazol



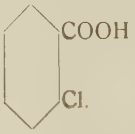
Dasselbe hat keinerlei färbende Eigenschaften.

---

2. m-Nitro-Phenyl-Indazolon.

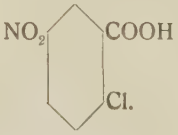
9. Durch Diazotieren von Anthranilsäure und Umlagerung des Diazoniumchlorids mit Salzsäure und Kupferchlorür wird dargestellt

o-Chlor-Benzoesäure,



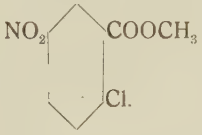
10. welche durch Nitrieren übergeführt wird in

m-Nitro-o-Chlor-Benzoesäure,



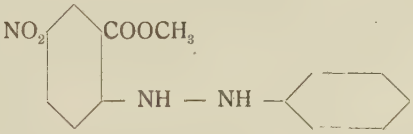
11*. und diese durch Esterifizieren mit Methylalkohol und Salzsäure in

m-Nitro-o-Chlor-Benzoesäure-Methyl-Ester



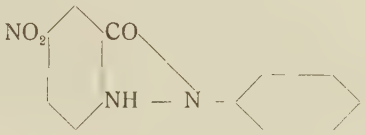
12*. Durch Kondensation mit Phenylhydrazin geht dieser in glatt verlaufender Reaktion über in

m-Nitro-o-Phenyl-hydrazino-Benzoesäure-Methyl-Ester,



13. welcher durch Verseifen mit Alkali und Fällen mit Säure unter Abspaltung von Alkohol ergibt:

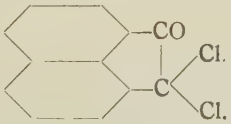
m-Nitro-phenyl-Indazolon



3. Ueber Derivate des Acenaphtenons.

14. Acenaphtenchinon wird aus dem technischen Produkte rein dargestellt, und gibt durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid

Acenaphtenchinondichlorid



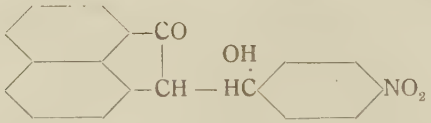
15. Die Arbeit über Reduktion des Acenaphtenchinondichlorids zu

Acenaphtenon,

welch letztere sehr schwierig ist, wegen der leichten Zersetzbarkeit, bei zu starker oder zu weitgehender Einwirkung, führte zu der Methode der Reduktion mit Essigsäure und Eisen, welche bei schnellerem Verlauf sicherere Resultate gibt, als die in der Literatur angegebene Methode mit Eisessig und Zinkstaub.

Durch Kondensationen unter verschiedenen Bedingungen wurden dargestellt: aus Acenaphtenon

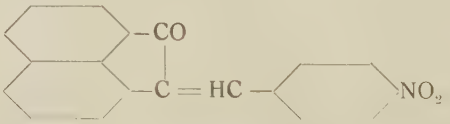
15*. mit p-Nitro-Benzaldehyd und Pyridin in alkoholischer Lösung das Aldol des p-Nitro-benzyliden-Acenaphtenons:



Hierdurch wird die Bildung eines Zwischenproduktes (Aldols) bei der Kondensation von p-Nitro-Benzaldehyd und Acenaphtenon festgestellt.

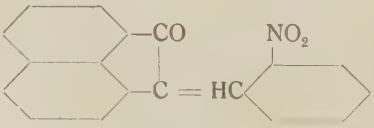
16*. mit p-Nitro-Benzaldehyd und verdünnter Natronlauge in alkoholischer Lösung

p-Nitro-benzyliden-Acenaphtenon,



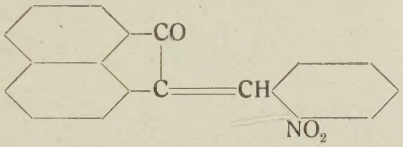
17*. mit o-Nitro-Benzaldehyd und Pyridin in verdünntem Alkohol das

cis-o-Nitro-benzyliden-Acenaphtenon,



18*. mit o-Nitro-Benzaldehyd und Na_2CO_3 in alkoholischer Lösung das

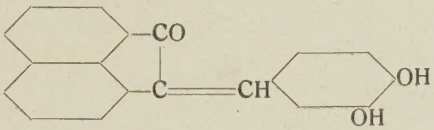
trans-o-nitro-benzyliden-Acenaphtenon:



Es bilden sich also bei verschiedener Stärke der Kondensations-Mittel zwei Stereo-isomere Formen (die cis- und trans-Form) des gleichen Körpers.

19*. mit Protecatechu-Aldehyd in alkoholischer Lösung mittelst gasförmiger Salzsäure das

o-dioxy-benzyliden-acenaphtenon;



Dasselbe erwies sich als schöner und echter Beizen-Farbstoff.

VITA.

Ich, Josef Marzell, wurde am 13. Dezember 1854 in Aschaffenburg am Main als Sohn des Kaufmanns Josef Marzell und dessen Ehefrau Anna, geb. Kopf, geboren. — Nachdem ich drei Jahre die Lateinschule am Gymnasium meiner Vaterstadt besucht hatte, erhielt ich die weitere Fortbildung in der Garnier'schen Lehranstalt in Friedrichsdorf i. T, welche ich 1871 nach Schluss-Prüfung durch eine königl.-preussische Kommission mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Zur technischen Vorbildung kam ich nun in die Fabrik meines Vaters (Steingutfabrik Damm bei Aschaffenburg) und bereitete mich gleichzeitig zur Aufnahmeprüfung in das eidgen. Polytechnikum in Zürich vor. Nachdem ich diese Aufnahmeprüfung 1874 bestanden hatte, widmete ich mich dem Studium der Chemie und verliess das eidgen. Polytechnikum mit Abgangszeugniss im August 1876.

Im selben Jahre ging ich als Chemiker in die Fabrikpraxis nach England, trat 1882 als Chemiker bei den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning in Hoechst am Main ein, übernahm 1885 die technische Leitung der russischen Filiale dieser Firma in Moskau, und verblieb in dieser Stellung bis 1. Januar 1907.

In der Absicht, mich fernerhin dem Privatstudium zu widmen, bezog ich im April 1907 die Universität Basel, wo ich seitdem im Laboratorium des Herrn Professors H. Rupe arbeite

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren:

in Zürich: Kopp, Meyer, Gnehm, Abeljanz, Lunge, Mousson, Heim, Schulze, Kenngott, Cramer, Frey, Fritz, Scherr, Kinkel,

in Basel: Nietzki, Rupe, Fichter, Müller, Hagenbach, Kozak, Bauer.

Allen diesen Herren Professoren meinen aufrichtigen Dank.

Josef Marzell.